

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 324 345
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89100027.5

(51) Int. Cl. 4: **C14C 9/00**

(22) Anmeldetag: 03.01.89

(30) Priorität: 12.01.88 DE 3800629

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.07.89 Patentblatt 89/29

(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Bay, Herbert, Dr.**
Brenzstrasse 22
D-7410 Reutlingen(DE)
Erfinder: **Eckert, Guenter, Dr.**
Flossbachstrasse 1
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Bergold, Wolfram, Dr.**
Am Waldrand 26
D-6900 Heidelberg(DE)

(54) Verfahren zum Hydrophobieren von Leder, Pelzen und Lederaustauschmaterialien.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen mit einem carboxylgruppenhaltigen Polysiloxan, dessen Carboxylgruppen in neutralisierter Form vorliegen, in wäßriger Phase, in Abwesenheit von Emulgatoren und ohne Nachbehandlung mit mineralischen Gerbstoffen.

EP 0 324 345 A1

Verfahren zum Hydrophobieren von Leder, Pelzen und Lederaustauschmaterialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen mit einem carboxylgruppenhaltigen Polysiloxan, dessen Carboxylgruppen in neutralisierter Form vorliegen, in wäßriger Phase in Abwesenheit von Emulgatoren und ohne Nachbehandlung mit mineralischen Gerbstoffen.

5 Für Leder, Pelze und Lederaustauschmaterialien sind verschiedene Verfahren zum Hydrophobieren bekannt. Beispielsweise Verfahren, bei denen hochmolekulare, wasserunlösliche Substanzen, wie Paraffine, Wachse, Ester, Polysiloxane, natürliche und synthetische Fettstoffe oder Fettsäurekondensationsprodukte mit zur Salzbildung geeigneten Emulgatoren in Emulsionsform übergeführt und in das Leder in wäßrigem Medium eingearbeitet werden. Die verwendeten Emulgatoren werden dabei anschließend durch Senkung
10 des pH-Wertes in der Behandlungsflotte und nachträgliches Behandeln der Leder mit Mineralgerbstoffen, wie Chrom-III-salzen, Aluminiumsalzen oder Zirkoniumsalzen, zum überwiegenden Teil unwirksam gemacht. Dies bedeutet einen erheblichen zusätzlichen Zeitaufwand, da der gesamte Lederquerschnitt vom Fixiermittel durchdrungen werden muß. Ferner treten unerwünschte Restmengen der verwendeten Metallsalze im Abwasser auf. Auch ist in der Praxis eine genaue Einstellung von Farbtönen schwierig, weil die stark
15 kationische Wirkung der Metallsalze und ihre Eigenfarbe zu Farbumschlägen führen können.

Für die Veredlungsstufe der Hydrophobierung von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen sind auch beispielsweise Polysiloxane, Fluorcarbonharze, Aluminiumseifen oder zur Hydrophobierung geeignete Wasser-in-Öl-Emulgatoren, die dabei stets in organischen Lösemitteln, z.B. Benzin oder chlorierten Kohlenwasserstoffen, gelöst zur Anwendung kommen, bekannt. Nachteilig beim Arbeiten mit diesen Lösemitteln
20 sind die gesundheitsschädlichen und umweltbelastenden Wirkungen sowie die Feuergefahr bei der Verwendung von Benzin. Im übrigen bedeutet die Lederbehandlung mit in organischen Lösemitteln gelösten Produkten einen erheblichen zusätzlichen Arbeitsaufwand.

In der DE-OS 3 529 869 wird ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzen mit einem Silikonöl in Gegenwart eines Salzes einer N-(C₉bisC₂₀-Acyl)-aminosäure, beispielsweise Ölsäuresarkosid oder Medialansäure, als Emulgator beschrieben, bei dem man die wäßrige Emulsion eines Silikonöls in
25 Gegenwart der o.g. Emulgatoren in wäßriger Flotte auf die zu behandelnden Leder oder Pelze bei pH-Werten von 4,5 bis 8,0 einwirken läßt, anschließend auf einen pH-Wert von 3,0 bis 5,0 stellt und zur Erhaltung günstiger Ergebnisse eine Nachbehandlung mit einem 2-, 3- oder 4-wertigen Metallsalz durchgeföhrt werden muß. Als Silikonöle kommen dabei die handelsüblichen Silikonöle mit Viskositäten von 30 bis
30 1.000 mPa*s, bevorzugt 80 bis 500 mPa*s, in Betracht. Solche Silikonöle kann der Fachmann ohne weiteres beispielsweise Römpfs Chemie-Lexikon, 7. Aufl., Stuttgart, 1975, S. 3223ff, oder Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Aufl., 1982, Band 21, S. 512ff, entnehmen. Die angegebenen Viskositäten sind dabei ein praktisches Maß für die Molekulargewichte, die häufig nur mit großem Aufwand bestimmt werden können.

Bevorzugte Silikonöle bei diesem Verfahren sind Dimethylpolysiloxane mit einer Viskosität von 80 bis 110 mPa*s, Phenylmethyl-Polysiloxane mit einer Viskosität von 85 bis 120 mPa*s, Dimethylpolysiloxane mit Aminogruppen als reaktive Gruppen charakterisiert durch eine Aminzahl von etwa 0,8 bis 1,0 und einer Viskosität von 30 bis 50 mPa*s, sowie Dimethylpolysiloxane mit Carboxylgruppen als reaktive Gruppen und zwar im Durchschnitt mit 2 bis 10 Carboxylgruppen pro Molekül. Ganz besonders bevorzugt sind dabei
40 Dimethylpolysiloxane, deren Methylgruppen teilweise durch Mercaptopropyl- oder Aminopropylgruppen als reaktive Gruppen ersetzt sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen zur Verfügung zu stellen, daß in einer wäßrigen Flotte durchgeföhrt werden kann und bei dem auf den Einsatz von Emulgatoren und eine Nachbehandlung mit Metallsalzen, insbesondere
45 Chrom-III-salzen, verzichtet werden kann.

Die Lösung der Aufgabe besteht in einem Verfahren zum Hydrophobieren mit einem carboxylgruppenhaltigen Polysiloxan, dessen Carboxylgruppen in neutralisierter Form vorliegen. Mit Hilfe dieser speziellen Polysiloxane, deren Salze in Wasser selbstemulgierende Eigenschaften aufweisen oder löslich sein können, werden ohne die Gegenwart von Emulgatoren und ohne Nachbehandlung mit Metallsalzen zum Stand der
50 Technik wenigstens gleichwertige Ergebnisse erreicht, da diese sich in nicht vorhersehbarer Weise in das Leder ohne weiteres einarbeiten lassen. Auf organische Lösemittel, insbesondere Kohlenwasserstoffe, kann verzichtet werden.

Das Verfahren der Erfindung zeichnet sich aus durch seine einfache, zeitsparende, sichere und umweltfreundliche Durchführung. Übliche Hilfsmittel zur Herstellung der Emulsionen oder Lösungen sind nicht erforderlich. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder, Pelzen und

Lederaustauschstoffen mit carboxylgruppenhaltigen Polysiloxan, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Carboxylgruppen des Polysiloxans in neutralisierter Form vorliegen und daß man das neutralisierte Polysiloxan in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, in wäßriger Flotte bei einem pH-Wert von 4,0 bis 8,0, bevorzugt von 5,0 bis 6,0, auf die zu behandelnden Leder oder Pelze vor, während oder nach der Nachgerbung einwirken läßt und anschließend auf einen pH-Wert von 3,0 bis 5,0, bevorzugt 3,5 bis 4,5, einstellt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten carboxylgruppenhaltigen Polysiloxane sind dem Fachmann an sich bekannt. Besonders geeignet sind Polysiloxane, bei denen die restlichen Valenzen des Siliciums durch Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Methyl, aber auch Ethyl, Propyl oder Phenyl, abgesättigt sind und die von ihrer Herstellung her über diese Kohlenwasserstoffreste Carbonsäure- oder bevorzugt Carbonsäureanhydridgruppen endständig und/oder in den Seitenketten im Molekül eingebaut enthalten.

Besonders bevorzugt sind zu nennen Dimethylpolysiloxane und Methyl-propyl-polysiloxane, die endständige Carbonsäureanhydridgruppen aufweisen. Sie lassen sich durch ihre Anhydridzahlen von 0,2 bis 1,7, bevorzugt von 0,4 bis 0,8, charakterisieren. Die Molekulargewichte der Polysiloxane mit Säureanhydridgruppen werden zweckmäßigerweise durch die Viskositätsbereiche von 100 bis 500 mPa·s, bevorzugt 150 bis 220 mPa·s (jeweils bestimmt in einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 25° C), beschrieben. Die Länge der Siloxankette, d.h. die Anzahl der (SiO)_n-Einheiten, kann mit n = 10 bis 120, bevorzugt n = 20 bis 40, angegeben werden.

Zur Neutralisation vorhandener Carbonsäuregruppen bzw. zur Hydrolyse und Neutralisation vorhandener Säureanhydridgruppen werden die Polysiloxane zweckmäßig in wäßriger Lösung mit der entsprechenden Menge Alkali (z.B. Natrium- oder Valiumhydroxid), Ammoniak, eines gesättigten organischen Amins, Alkanolamins oder einer Aminocarbonsäure auf einen pH-Wert von 7 bis 10, vorzugsweise 7,5 bis 8,5, eingestellt. Die Carbonsäureanhydridgruppen können auch zunächst mit Alkoholen zum Halbestern umgesetzt werden, die freie Carboxylgruppe wird dann anschließend neutralisiert.

Als Salze kommen die Alkalisalze, insbesondere des Natriums oder Kaliums, die Ammoniumsalze, als Aminsalze insbesondere die des Morpholins und als Alkanolaminsalze insbesondere die von Mono-, Di- oder Trialkanolaminen mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkanolrest, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, in Betracht. Weiterhin können zur Neutralisation der Carboxylgruppen auch Aminocarbonsäuren mit insgesamt 2 bis 6 C-Atomen, wie beispielsweise das Sarkosin, verwendet werden. Bei der Umsetzung der Anhydridgruppen aufweisenden Polysiloxane, insbesondere der Polysiloxane, die als Endgruppe eine Maleinsäureanhydrid- oder Bernsteinsäureanhydridgruppierung enthalten, mit Aminen, entstehen die entsprechenden Halbamide. Bevorzugt zum Einsatz gelangende Amine sind Morpholin oder Sarkosin. Die Carbonsäureanhydridgruppen aufweisenden Polysiloxane können auch mit Alkoholen, z.B. einwertigen C₁- bis C₈-Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Hexanol, n-Octanol, Isooctanol oder 2-Ethylhexanol, zu den entsprechenden Halbesterngruppen umgesetzt werden. Auch mehrwertige Alkohole, wie Glykol oder Glycerin, können mit den Carbonsäureanhydridgruppen der Polysiloxane zu den entsprechenden Halbestern reagieren.

Die Hydrolyse der Säureanhydridgruppen mit den zur vollständigen Neutralisation erforderlichen Basen erfolgt in Wasser ohne Schwierigkeiten.

Zur praktischen Anwendung bei der Hydrophobierung werden zweckmäßig wäßrige Emulsionen mit Konzentration von 5 bis 90, bevorzugt 20 bis 50 Gew.%, wie sie aus den Beispielen hervorgehen, hergestellt und diese der Behandlungsflotte zugesetzt. Die erhaltenen wäßrigen Emulsionen sind überraschend stabil, so daß zusätzliche Hilfsmittel nicht verwendet zu werden brauchen.

Unter Umständen sind Lösemittel-Wassergemische mit einem niederen Alkohol, wie Isopropanol/Wasser, Ethanol/Wasser oder Methoxypropanol/Wasser, beispielsweise wenn trockene Leder nachträglich hydrophobiert werden sollen, von Nutzen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen, deren Carboxylgruppen in der oben angegebenen neutralisierten Form vorliegen, zur Hydrophobierung von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen in wäßriger Flotte vor, während oder nach der Nachgerbung ohne die Mitverwendung von Emulgatoren.

Die eigentliche erfindungsgemäße Hydrophobierung erfolgt vor, während oder nach der Nachgerbung unter Walken in einer geeigneten Vorrichtung in an sich üblicher Weise: d.h. bei Flottenlängen von 10 bis 2000 %, bevorzugt 50 bis 200%, bezogen auf das Falzgewicht der Leder oder das Naßgewicht der Pelze, wobei bei Pelzen relativ hohe Flottenlängen in Betracht kommen, bei Temperaturen von 20 bis 60° C, bevorzugt 30 bis 50° C, wobei zu Beginn die pH-Werte zwischen 4,0 und 8,0, bevorzugt 5,0 bis 6,0, liegen. Die benötigten Zeiten liegen zwischen 20 und 180 Minuten, bevorzugt 30 bis 90 Minuten. Am Ende der Hydrophobierung wird zur üblichen Fixierung der Gerbstoffe, Farbstoffe und ggf. anderer mitverwendeter

Gerberei-Hilfsmittel auf einen pH-Wert von 3,0 bis 5,0, bevorzugt 3,5 bis 4,5, insbesondere 3,5 bis 3,9 eingestellt. Die Einstellung des pH-Werts erfolgt vorzugsweise durch Zusatz von Ameisensäure.

Es wird noch erwähnt, daß das erfindungsgemäße Hydrophobierungsverfahren vorteilhaft mit an sich üblichen Hydrophobierungsmitteln für Leder und Pelze, wie sie dem Fachmann beispielsweise auf der Basis einer Paraffin- oder Wachsemlusion bekannt sind, kombiniert werden kann.

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung kann auch mehrstufig anteilsweise vor, während und nach der eigentlichen Nachgerbung erfolgen, wie aus den Anwendungsbeispielen b und c, hervorgeht, Ausgangsle-
der sind zweckmäßigerweise mineralgegerbte Leder. Als Nachgerbstoffe können die in der Lederherstellung
üblicherweise verwendeten Vegetabilgerbstoffe und synthetischen Gerbstoffe auf Basis von Phenol-
und/oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten, Polymergerbstoffe auf Basis von beispielsweise
Acrylaten oder Methacrylaten, Aldehydgerbstoffe oder Harzgerbstoffe auf Basis von z.B. Melamin-Harnstoff-
oder Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensaten eingesetzt werden. Als Farbstoffe kommen die praxisübli-
chen sauren, substantiven oder basischen Anilinfarbstoffe in Betracht.

15

Beispiele

Teile sind Gewichtsteile, Prozentangaben beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf das Gewicht. Die Viskositäten wurden mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 25 °C gemessen.

20

A. Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Polysiloxan-Emulsionen

Beispiel 1

100 Teile eines Dimethylpolysiloxans mit Carbonsäureanhydridgruppen, einer Anhydridzahl von 0,65 und einer Viskosität von 190 mPa*s werden mit 17,5 Teilen Morpholin (100 %ig) unter Rühren gemischt und langsam 400 Teile Wasser von 30 °C eingerührt und anschließend homogenisiert. Die entstandene
feinteilige, stabile, etwa 20 %ige Emulsion hat einen pH-Wert von 8,5.

30

Beispiel 2

100 Teile eines Dimethylpolysiloxans mit Carbonsäureanhydridgruppen, einer Anhydridzahl von 0,45 und einer Viskosität von 208 mPa*s werden mit 50 Teilen Wasser von 20 °C versetzt und unter Rühren 85
Teile 10 %iger wäßriger Ammoniak zugegeben. Anschließend werden weitere 265 Teile Wasser von 30 °C eingerührt und die entstandene Emulsion homogenisiert. Die Emulsion weist einen pH-Wert von 8,35 auf.

40

Beispiel 3

100 Teile eines Methyl-propyl-polysiloxans mit Carbonsäureanhydridgruppen, einer Anhydridzahl von 0,75 und einer Viskosität von 172 mPa*s werden unter Rühren mit 205 Teilen 10 %igen wäßrigen
Diethanolamin langsam versetzt. Anschließend werden weitere 195 Teile Wasser von 30 °C eingerührt und danach die entstandene Emulsion homogenisiert. Die fertige Emulsion weist einen pH-Wert von 8,6 auf.

45

Beispiel 4

100 Teile eines Dimethylpolysiloxans mit Carbonsäureanhydridgruppen, einer Anhydridzahl von 0,6 und einer Viskosität von 160 mPa*s werden mit 50 Teilen Wasser von 20 °C versetzt und unter Rühren 60 Teile
n-Natronlauge langsam zugegeben. Anschließend wird unter Rühren mit weiteren 290 Teilen Wasser von 30 °C verdünnt und die entstandene Emulsion mit einem pH-Wert von 8,5 homogenisiert.

55

B. Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen erfolgt das Walken bei Temperaturen von 40 ° C.

Anwendungsbeispiel a:

5

Chromgegerbte Rindleder (Wetblues) mit 2 mm Falzstärke, die auf einen pH-Wert von 5 entsäuert wurden, werden, jeweils bezogen auf das Falzgewicht, mit 5 Gew.% handelsüblichem Mimosaextrakt, 5 Gew.% eines handelsüblichen synthetischen Gerbstoffs auf Basis Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat und 1 Gew.% eines handelsüblichen Anilinfarbstoffs 60 Minuten im Gerbfaß gewalkt.

10

Anschließend werden mit 10 Gew.% der in Beispiel 1 angegebenen Polysiloxan-Emulsion 60 Minuten lang gewalkt und die Arbeitsflotte von 100 % mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,8 abgesäuert.

Die Leder werden anschließend gewaschen, mechanisch ausgerenckt und getrocknet. Die erhaltenen Leder sind weich und geschmeidig, weisen einen angenehmen Griff und eine hervorragende dynamische Wasserfestigkeit auf.

15

Die Prüfung im Bally-Penetrometer (gemäß JUP10, Das Leder, 1961, Seite 38 ff.) ergab bei 15 % Stauchung folgende Werte:

20

	Wasseraufnahme nach 6 Stunden	Wasserdurchschnitt
Leder normal lickergefettet, ohne Polysiloxanemulsion	125 %	nach 3,5 min.
Leder mit Polysiloxanemulsion	9 %	kein Wasserdurchtritt nach 6 Std.

25

Anwendungsbeispiel b:

Chromgegerbte Rindleder von der Falzstärke 1,8 mm und gemäß Beispiel a entsäuert, werden jeweils bezogen auf Falzgewicht, mit 4 Gew.% eines handelsüblichen Hydrophobierungsmittels auf Basis einer Paraffinemulsion und 2,5 Gew.% der in Beispiel 4 beschriebenen Polysiloxan-Emulsion 30 Minuten im Gerbfaß gewalkt. Mit 8 Gew.% eines synthetischen Gerbstoffs auf Basis Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat wird nachgerbergt und mit 1 Gew.% Anilinfarbstoff gefärbt und anschließend mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 4,0 die Behandlungsflotte von 100 % abgesäuert.

35

Anschließend werden im frischen Bad mit 100 % Flotte weitere 2,5 Gew.% der in Beispiel 4 angegebenen Polysiloxan-Emulsion 30 Minuten lang eingewalkt. Unter weiterem 20minütigem Walken wird auf einen pH-Wert von 3,9 abgesäuert, gespült und die Leder praxisüblich fertiggestellt.

Die Prüfung im Bally-Penetrometer bei 15 % Stauchung ergab folgende Werte:

40

	Wasseraufnahme nach 6 Stunden	Wasserdurchtritt
Leder nur mit Paraffinemulsion	62 %	nach 40 Minuten
Leder mit Mischung aus Polysiloxanemulsion und Paraffinemulsion	12 %	noch nach 6 h kein Wasserdurchtritt

45

50

Anwendungsbeispiel c:

Chromgegerbte und auf einen pH-Wert von 6,5 entsäuerte Rindleder von der Falzstärke 1,1 mm werden mit 4 Gew.% Anilinfarbstoff durchgefärbt und mit 8 Gew.% eines handelsüblichen Hydrophobierungsmittels auf Basis einer Paraffinemulsion und mit 2,5 Gew.% der unter Beispiel 1 beschriebenen Polysiloxanemulsion 45 Minuten vorgefettet. Die Nachgerbung erfolgt mit 2 Gew.% eines Polymergerbstoffs auf Acrylatbasis und 4 Gew.% eines synthetischen Gerbstoffs auf Basis Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat. Danach wird mit weiteren 6 Gew.% eines handelsüblichen Hydrophobierungsmittels auf Basis

einer Paraffinemulsion und 2,5 Gew.%, der unter Beispiel 1 angegebenen Polysiloxan-Emulsion 45 Minuten nachgefettet, auf einen pH-Wert von 3,8 abgesäuert und das Leder praxisüblich, wie in Beispiel a angegeben, fertiggestellt.

Die Prüfung im Bally-Penetrometer bei 15 % Stauchung ergab folgende Werte:

	Wasseraufnahme nach 6 Stunden	Wasserdurchtritt
Leder nur mit handelsübl. Paraffinemulsion	76 %	nach 25 Minuten
Leder zusätzlich mit Polysiloxanemulsion	18 %	noch nach 6 h kein Wasserdurchtritt

Ansprüche

1. Verfahren zum Hydrophobieren von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen mit einem carboxylgruppenhaltigen Polysiloxan, dadurch gekennzeichnet, daß die Carboxylgruppen des Polysiloxans in neutralisierter Form vorliegen und man das neutralisierte Polysiloxan in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, in wäßriger Flotte bei einem pH-Wert von 4,0 bis 8,0 auf die zu behandelnden Leder oder Pelze vor, während oder nach der Nachgerbung einwirken läßt und anschließend auf einen pH-Wert von 3,0 bis 5,0 einstellt.

2. Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen, deren Carboxylgruppen in neutralisierter Form vorliegen, zur Hydrophobierung von Leder, Pelzen und Lederaustauschmaterialien in wäßriger Flotte vor, während oder nach der Nachgerbung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 0027

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	EP-A-0 213 480 (BASF) * Zusammenfassung; Spalte 3, Zeilen 45-54 * & DE-A-3 529 869 (Kat. D) ---	
A	US-A-4 501 619 (R.P. GEE) * Zusammenfassung * -----	
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
		C 14 C 9/00
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
		C 14 C C 08 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	20-04-1989	GIRARD Y.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

